

روش های تولید روغن پایه در حال و آینده

● دکتر مجتبی سمنانی رهبر

استادیار گروه مهندسی شیمی دانشگاه امام حسین (ع)

چکیده

گسترش روزافزون کیفی و کمی استفاده از روانسازها در صنایع مختلف سبب گردیده است تا از اواخر دهه هشتاد میلادی دیدگاه نوینی در روش های تولید و فرآوری محصولات ایجاد گردد. استفاده از افزودنی های مناسب اگرچه از قبل هم به عنوان یکی از راه حل ها مطرح بوده است ولی امروزه به همراه بهبود نقش آن ها، تلاش بسیاری بر روی روش های تولید روغن پایه مناسب تر و با کیفیت بالاتر معطوف شده است. این امر، دگرگونی بسیاری در روش های سنتی تولید روغن پایه ایجاد کرده است بصورتیکه روش های سنتی روز به روز اصلاح شده و در نهایت با روش های جدید جایگزین می شوند. در این مقاله فرآیندهای سنتی تولید روغن پایه با ذکر شرایط عملیات و نحوه فرآوری مورد بررسی قرار گرفته اند. همچنین اصلاحات انجام شده بر روی این فرآیندها در سال های اخیر به منظور بهینه سازی و افزایش کیفیت محصول پرداخته شده است. استفاده از عملیات با هیدروژن در شرایط مختلف و تجهیزات متفاوت یکی از روش های نوین برای تولید روغن پایه مناسب است که در این نوشتار به آن اشاره گردیده است. بررسی ها نشان می دهند که روش جدید استفاده از GTL و واکنش فیشر - تروپس یکی از جهت گیری های اصلی در آینده برای تولید روغن پایه با کیفیت های مورد نظر است.

کلمات کلیدی:

روغن پایه، روانساز، هیدروژن، گراندرو، تقطیر



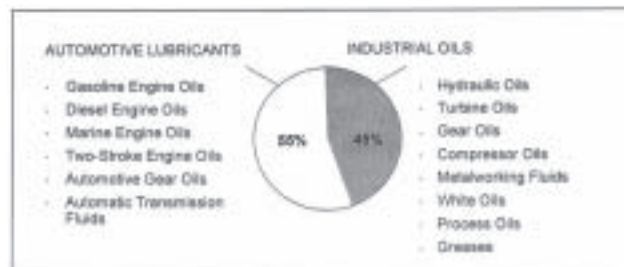
در پالایشگاه‌های روغن سه یا چهار نوع روغن پایه (Base oil) تولید می‌شود. سپس روغن‌های پایه تولید شده با افزودنی‌های مناسب مخلوط می‌گردند تا خواص و کیفیت لازم را کسب نمایند و در نهایت گستره وسیعی از روغن‌های روانساز از سبک‌ترین آن‌ها که برای مصارف خانگی بکار می‌رود تا سنگین‌ترین آن‌ها که برای جعبه دنده‌ها و موتورهای بخار در دمای بالا کاربرد دارند تولید می‌شوند. از آنجاییکه برش نفتی (lube cut) مورد استفاده در تولید روغن پایه دارای خواص فیزیکی و شیمیایی متنوعی است، تولیدکنندگان روانسازها با استفاده از فرآیندها و افزودنی‌های مختلف، کیفیت مورد نظر را برای محصول ایجاد می‌کنند. جدول (۱) خواص مهم اجزا موجود در روغن پایه و تأثیر آن‌ها بر روی کیفیت آن را ارایه می‌کند [۲].

اجزا	خواص	پارافین نورمال	ایزوپارافین	نفتن	آروماتیک‌ها
شاخص گرانروی	زیاد	زیاد	زیاد	متوسط	کم
نقطه ریزش	زیاد	زیاد	کم	کم	کم
پایداری در مقابل اکسیداسیون	خوب	خوب	خوب	ضعیف	بسیار ضعیف
پایداری حرارتی	خوب	خوب	خوب	ضعیف	بسیار ضعیف

جدول ۱- خواص روغن پایه

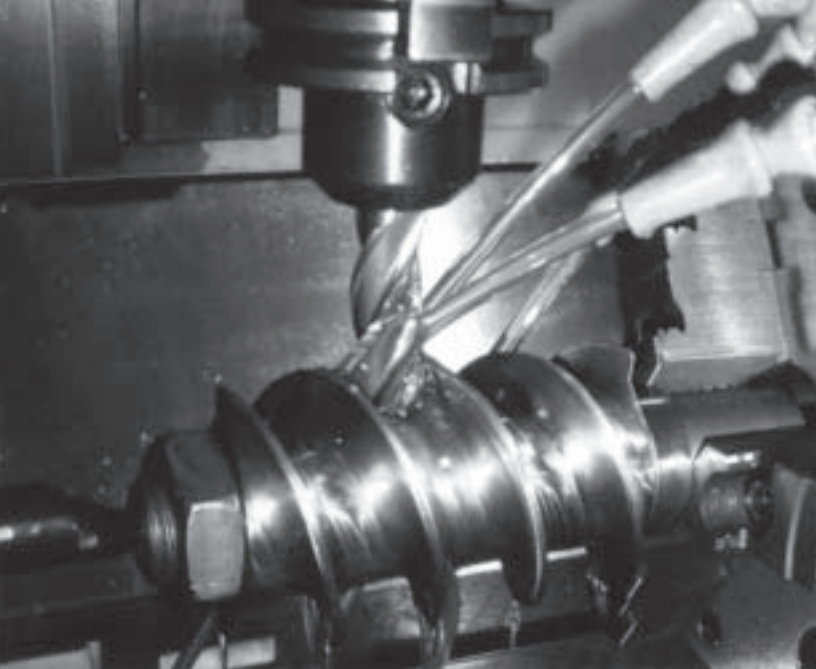
روغن پایه عمدتاً از تفکیک برش حاصل از تقطیر نفت خام در خلا (lube cut) بدست می‌آید. اگر چه روش‌های دیگری مانند تهیه سنتز، تصفیه روغن‌های کارکرده (سوخته) و استفاده از GTL نیز وجود دارد. ولی روش استفاده از برش نفتی روش غالب است. روغن‌های پایه به سه روش نامگذاری می‌شوند: الف - براساس عدد Neutral: مانند ۱۵۰N، ۶۰N، ۱۰۰N اعداد مندرج در این نوع نامگذاری مربوط به گرانروی روغن پایه بر حسب SSU در ۱۰۰C است.

با توسعه بیش از پیش صنایع به ویژه صنعت خودروسازی، نیاز به روغن‌های روانساز سیر صعودی را پیش گرفته است. در اواخر قرن بیستم (پنج سال آخر) تقاضای جهانی برای روغن‌های روانساز حدود چهار میلیون تن بوده است. این روغن‌ها عمدتاً به دو دسته روغن‌های صنعتی و روغن‌های خودرو تقسیم می‌شوند که روغن‌های خودرو حدود ۵۵٪ از کل روغن‌های روانساز دنیا را شامل می‌گردند (شکل ۱) [۱].



شکل ۱- کاربردهای مختلف روانسازها و نقش آن‌ها در صنایع مختلف





ب- بر اساس ذخیره شفاف (Bright Stock): مانند BS-150 این روغن هاسنگین و شفاف هستند که گرانی آن‌ها به عنوان نمونه حدود ۲۵۰۰ssu در دمای ۱۰۰F بوده و عدد مندرج در این نامگذاری مربوط به شفافیت روغن است.

ح- نامگذاری تجاری مانند SAE 10, SAE 5, SAE 30 که بر اساس گرانی تقسیم‌بندی می‌شوند. یا ISO 22, ISO 22 که یک نامگذاری کاملاً تجاری است. روغن پایه باید دارای خواص عمده زیر باشد تا بتوان با افزایش افزودنی‌های مناسب، محصولی با کیفیت مطلوب از آن تهیه نمود.

◀ گرانی مناسب که برای روغن‌های Neutral در دمای ۱۰۰C حدود ۴-۲۰ است و به حداکثر ۲۲cst برای ذخیره شفاف می‌رسد.

◀ شاخص گرانی مطلوب که از حدود ۸۵-۱۰۵ برای انواع ذخیره‌های شفاف تا مقادیر بالاتر برای روغن‌های تجاری تغییر می‌کند و حتی به ۱۵۰ نیز می‌رسد. شاخص گرانی نسبت گرانی روغن پایه در دمای پایین‌تر به گرانی آن در دمای بالاتر است و بالا بودن این پارامتر نشان می‌دهد که تغییرات گرانی روغن با دما کمتر است. شاخص گرانی بالا سبب کاهش فراریت، کاهش مصرف سوخت و امکان استفاده از روغن در محدودیت‌های عملیاتی بالاتر می‌شود.

◀ بالا بودن درصد اشباعیت ملکول‌های هیدروکربن موجود در روغن پایه سبب افزایش پایداری آن در مقابل اکسید شدن می‌شود.

◀ پایین بودن درصد واکس (موم) که از یک طرف سبب افزایش کارایی عملیاتی روغن شده و از طرف دیگر با کاهش نقطه ریزش و ابری شدن، بر مطلوبیت آن می‌افزاید.

◀ دمای سیالیت مطلوب که برای محصول نهایی باید حدود ۴۰C- باشد.

◀ نقطه ریزش مناسب، دمایی است که روغن پایه در آن تقریباً به حالت جامد در می‌آید و باید در محدوده ۲۴C- تا ۹C- قرار داشته باشد.

◀ نقطه ابری شدن مطلوب، دمایی است که در آن کریستال‌های واکس درون روغن پایه ظاهر می‌شوند.

◀ شفافیت رنگ روغن پایه و پایداری آن.

◀ کم بودن فراریت روغن پایه و در نتیجه ایجاد حداقل بخار در هنگام عملیات.

◀ کم بودن مقدار کربنی که هنگام جرقه اولیه از خود باقی می‌گذارد.

بر اساس خواص روغن‌های پایه می‌توان آن‌ها را پنج گروه دسته‌بندی کرد (جدول ۲) [۳]:

API Group	Sat	Sulfur	VI
I	<90%	>0.03%	80-119
II	>90%	<0.03%	80-119
III	>90%	<0.03%	120+
IV	n.a	n.a	-
V	-	-	-

جدول ۲- تقسیم‌بندی انواع روغن‌های پایه

روش‌های تولید روغن پایه از نفت خام

در فرآیند تولید روانسازها، روغن پایه در مراحل فرآیندی مختلف تولید می‌شود که هر یک از این مراحل سبب بهبود ویژگی‌های روغن پایه نهایی می‌گردند. بطور کلی فرآیندهای زیر برای تولید روغن پایه از نفت خام انجام می‌گیرد.

۱- جداسازی مواد با نقطه جوش پایین‌تر که این کار توسط تقطیر در فشار یک اتمسفر صورت می‌پذیرد و در طی آن محصولات سبک مانند گاز و بیل، نفت گاز و ... بدست می‌آیند [۴].

۲- تقطیر در خلا به منظور حصول ماده سبک لازم برای تهیه روغن پایه (Vacuum distillation unit). خوراک این مرحله از جریان خروجی از پایین برج تقطیر اتمسفریک تأمین می‌گردد. محصولات حاصل از برش‌های مختلف این مرحله یا می‌تواند مستقیماً در فرآیندهای تولید روغن پایه بکار رود (محصول مقطر یا VGO) یا اینکه پس از مرحله آسفالت‌گیری وارد فرآیند روغن پایه شود [۵].

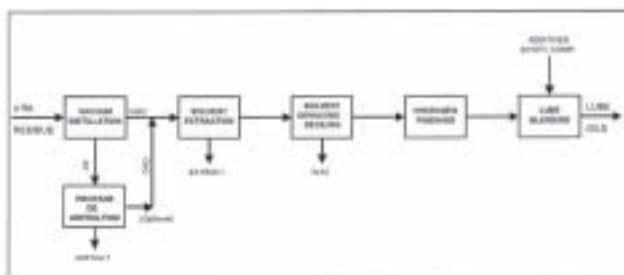
۳- آسفالت‌زدایی به منظور افزایش بازدهی (Deasphaltig unit). در این فرآیند محصولات سنگین حاصل از برج تقطیر تحت خلا مورد عمل قرار می‌گیرند تا برشی که دارای حداقل آسفالت، رزین، اجزای فلزی و رنگ مطلوب باشد و بتواند در فرآیندهای تولید روغن پایه مورد استفاده قرار گیرد بدست آید. این مرحله در واقع یک واحد استخراج با حلال است که در آن خوراک ورودی در یک RDC (مجاورکننده دیسکی چرخان) با کنترل اختلاف دمای مناسب، آسفالت‌زدایی می‌شود. آسفالت‌زدایی عمدتاً با پروپان صورت می‌گیرد. اگرچه روش دیگری که در واقع ترکیبی از استخراج با پروپان و تصفیه با حلال است و در آن، مخلوطی از فنل و اسیدهای کرسلیک استفاده می‌شود نیز کاربرد دارد. متغیرهای عمده این فرآیند عبارتند از: حلال و ترکیب آن، خوراک ورودی، دما، فشار و نسبت مقدار حلال به خوراک ورودی. جدول (۳) شرایط عملیاتی فرآیند آسفالت‌زدایی با پروپان را ارائه می‌کند [۶-۹].

Solvent dosage, vol %	500-1500
Temperature, °C	37-87
Pressure, barg	24-38
Deasphalted oil yield, vol %	30-90

جدول ۳- شرایط عملیاتی آسفالت‌زدایی با پروپان

۴- جداسازی ناخالصی‌هایی مانند ترکیبات آروماتیک و قطبی که سبب افزایش شاخص گرانی و کیفیت محصول می‌گردد (Solvent or Hydrogen refining).

پارافینی بدست آمده می تواند به عنوان محصول جانبی در یک واحد روغن زدایی و تصفیه شود. بدین ترتیب واکسی که روغن آن گرفته شده است، می تواند با روغن های مختلف طوری تصفیه گردد که حتی برای کاربرد در صنایع غذایی مورد استفاده قرار گیرد. مرحله تصفیه نهایی با هیدروژن (Hydrofinishing) در واقع یک واحد هیدروژناسیون با فشار نه چندان زیاد است که سبب تغییرات کمی در ساختمان ملکولی ترکیبات هیدروکربنی می شود. این مرحله به منزله تصفیه نهایی محسوب می گردد که سبب بهبود رنگ روغن پایه، پایداری رنگ آن و پایداری آن در مقابل اکسیداسیون می شود [۱].



شکل ۲- دیاگرام جعبه ای روش سنتی تولید روغن های روانساز

۱-۱ فرآیند استخراج با حلال جهت زدودن آروماتیک ها و ترکیبات قطبی. حلال های مختلفی در عمل استخراج مورد استفاده قرار می گیرند. در کشور ما از فوئورال برای جداسازی آروماتیک ها و بهبود خواص روغن استفاده می شود. جدول (۵) عملکرد حلال های مورد استفاده در این مرحله را با هم مقایسه کرده است. شرایط عملیاتی برای این فرآیند در جدول (۶) ارایه گردیده و جدول (۷) هم آن ها را از نظر اقتصادی مقایسه کرده است [۱۰].

حلال	خواص	فوئورال	MP	فصل
گزینش پذیری	عالی	خیلی خوب	خوب	
قدرت حلال	خوب	عالی	خیلی خوب	
پایداری	خوب	عالی	خیلی خوب	
تعلیق با شرایط عملیاتی	عالی	خیلی خوب	خوب	
امولسیون شدن	کم	متوسط	زیاد	
زمان تعشقی	کم	متوسط	زیاد	
شدت تجمع	زیاد	متوسط	کم	
قابلیت زیست تخریبی	خوب	خوب	خوب	
سمیت	متوسط	کم	زیاد	

جدول ۵- مقایسه حلال های مورد استفاده در تصفیه روغن

Solvent	MP	Furflural and phenol
Solvent dosage volume %	75-400	75-600
Temperature, °C	37-87	37-121
Refined oil yield, volume %	30-90	30-90

جدول ۶- شرایط عملیاتی برای استفاده از حلال های مختلف در استخراج با حلال

۵- موم زدایی به منظور کاهش دمای سیالیت روغن (Dewaxing unit).
 ۶- فرآیند تکمیلی (تصفیه نهایی) (Hydro finishing): به منظور افزایش پایداری حرارتی و مقاومت در برابر اکسید شدن و تثبیت رنگ و شفافیت روغن پایه. اگر چه در تمام روش های تولید روغن پایه مراحل فوق طی می شود ولی چگونگی انجام این مراحل بستگی به نوع فرآیند انتخابی دارد. جدول (۴) تأثیر و فرآیندهای تولید روغن پایه را بر خواص آن ارایه می کند [۱].

Properties	Solvent Refining	Solvent Dewaxing	Hydrofinishing
Density	↘	↗	↔
Viscosity	↘	↗	↘
Viscosity Index	↘	↗	↘
Pour Point	↗	↘	↔
Color	↘	↗	↘
Color Stability	↗	↔	↗
Sulfur	↘	↗	↘
Nitrogen	↘	↗	↘

→ little or no change ↗ increasing ↘ decreasing Legend

جدول ۴- تأثیر فرآیندهای مختلف بر خواص روغن پایه



۱- روش سنتی تهیه روغن های روانساز

شکل (۲) روش متداول در تهیه روغن های روانساز را ارایه می دهد که حدود دهه چهل میلادی شناخته شده و همچنان توسط بخش عمده ای از تولیدکنندگان مورد استفاده قرار می گیرد. فرآیند دارای چهار واحد اصلی است سنگین ترین برش که از واحد تقطیر در خلا بدست می آید دارای گرانیوی حدود ۱۸۰-۲۰۰ در دمای ۱۰۰C می باشد که گرانیوی مناسب و بالایی است. در زمانیکه روغن های سنگین مورد نیاز باشد، می توان "ذخیره شفاف" را با آسفالت گیری از این برش نفتی بدست آورد. در واحد تصفیه با حلال (استخراج با حلال) شاخص گرانیوی مناسب با استخراج ترکیبات آروماتیک از برش نفتی حاصل می گردد. محصول جانبی واحد استخراج، روغن های با درصد ترکیبات آروماتیک بالا و نقطه ریزش پایین خواهد بود که می تواند به عنوان روغن های مورد استفاده در اکسترودر صنایع لاستیک سازی، خوراک واحدهای شکست کاتالیزوری یا سوخت بکار روند. در واحد واکس زدایی نقطه ریزش با جداسازی پارافین ها بهبود می یابد. این واحد با استفاده از تبرید روغن در حضور یک حلال عمل می کند و واکس های

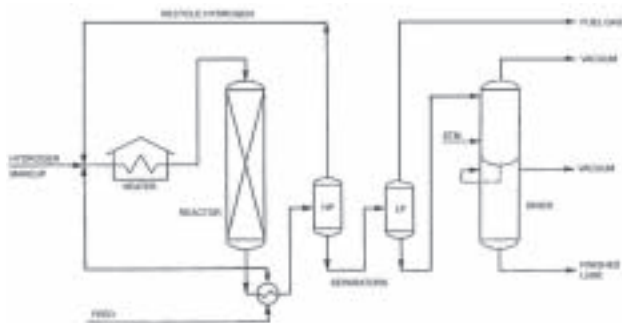
۳-۱- فرآیند تصفیه نهایی :

که به روش های شیمیایی و با استفاده از حلال و عمل با هیدروژن در حضور کاتالیزور انجام می شود و به منظور جداسازی اجزای نامطلوب و افزایش پایداری آن در مقابل حرارت و اکسید شدن صورت می پذیرد. روش قدیمی شیمیایی (تصفیه با اسیدسولفوریک و خاک رس) امروزه با روش استفاده از حلال (تصفیه با حلال) و تصفیه با هیدروژن جایگزین شده است. زیرا روش های جدید مؤثرتر هستند و از نظر هزینه و ابعاد زیست محیطی عملکرد قابل قبول تری دارند (شکل ۵). جدول (۸) شرایط عملیاتی تصفیه با هیدروژن را ارائه می کند [۱۹-۲۲ و ۱۱]. در این روش از کاتالیزورهای زیر استفاده می شود.

- کاتالیزور مولیبدن - کبالت بر پایه آلومینا.
- کاتالیزور نیکل - مولیبدن بر پایه آلومینا.
- کاتالیزور آهن - نیکل مولیبدن بر پایه آلومینا.
- کاتالیزور نیکل - تنگستن بر پایه آلومینا یا سیلیکا - آلومینا.

Process variable	Processing conditions	
	Range	Typical
Pressure, barg	13.5-834	34-68
Temperature, °C	232-343	260-316
Hydrogen recycle, SCFB	100-5000	300-1000
Hydrogen purity, mole %	50-100	70-80
Hydrogen consumed, SCFB	50-200	70-100
Lube yield, volume %	98+	98+
Catalyst life, years	1-3	1-2

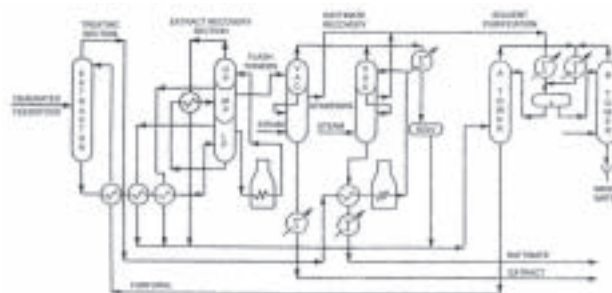
جدول ۸- شرایط عملیاتی فرآیند تصفیه با هیدروژن



شکل ۵- فرآیند تصفیه روغن پایه با هیدروژن

فصل	MP	فوفورال	فرآیند
			هزینه
۱۶	۲/۳	۱	حلال
زیاد	کم	متوسط	سرمایه گذاری
زیاد	کم	متوسط	لگنداری
متوسط	کم	زیاد	انرژی

جدول ۷- مقایسه هزینه فرآیندهای استخراج مورد استفاده در تولید روغن های روانساز



شکل ۳- دیاگرام جریان واحد استخراج با فورفورال

شکل (۳) دیاگرام جریان واحد استخراج با حلال را که در آن ها از فورفورال استفاده می شود نشان می دهد [۱۱].

۲-۱- فرآیند واکس زدایی :

که با استفاده از حلال و طی مراحل زیر انجام می شود:

الف - کریستالیزاسیون که شامل رقیق سازی و کریستالیزاسیون خوراک رقیق شده با حلال است.

ب - فیلتراسیون محلول و جداسازی واکس از آن.

ج - بازیابی حلال از کیک واکس و مایع حاصل از فیلتر به منظور برگرداندن در فرآیند باطی کردن فرآیند تقطیر و عریان سازی. در این فرآیند حلال های مختلفی برای رقیق سازی خوراک مورد استفاده قرار می گیرند. مخلوط استن - بنزن، مخلوط متیل اتیل کتون - تولوین و متیل ایزوبوتیل کتون به تنهایی یا به همراه متیل اتیل کتون، انواع حلال های مورد استفاده در این فرآیند هستند. خواص خوراک ورودی، نوع و ترکیب حلال، روش رقیق سازی خوراک با حلال، روش کریستالیزاسیون و تبرید، چگونگی فیلتراسیون و روش بازیابی حلال از مهم ترین متغیرهای این فرآیند هستند. شکل (۴) دیاگرام جریان این فرآیند را نشان می دهد [۱۲-۱۸ و ۱۱].



شکل ۴- واحد واکس زدایی با حلال متیل اتیل کتون - تولوین



کاتالیزورهای کبالت - مولیبدن بر پایه آلومینا، نیکل - تنگستن بر پایه آلومینا و نیکل - تنگستن بر پایه سیلیکا آلومینا در این فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش می‌تواند ۹۵ درصد از ترکیبات آروماتیک را در مقایسه با روش استخراج با حلال که ۸۰٪ آن‌ها را جدا می‌کند، جدا نماید [۲۳-۲۷].

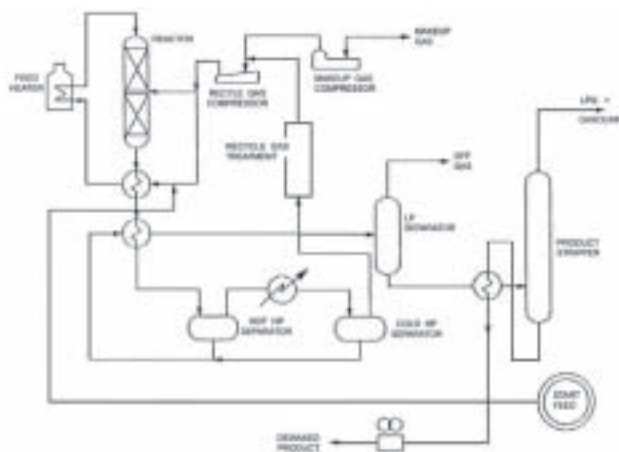
Process variable	Processing conditions	
	Range	Typical
Pressure, barg	102-272+	172-204
Temperature, °C	329-454	385-440
Hydrogen recycle, SCFB	3000-8000	3500-5000
Hydrogen purity, mole %	70-100	90-95
Hydrogen consumed, SCFB	500-3000	700-1200
Lube yield, volume %	30-90	40-80
Catalyst life, years	1-3	1-2

جدول ۹ - شرایط عملیاتی فرآیند شکست مولکولی با هیدروژن

۳ - واکس زدایی کاتالیزوری / ایزومر سازی با هیدروژن

در مواقعی که تولید وکس (موم) و بدست آوردن آن به عنوان محصولی از تصفیه روغن مدنظر نباشد، فرآیندی که واکس زدایی از روغن را بصورت کاتالیزوری انجام دهد، می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. مزیت این روش در مقایسه با روش واکس زدایی با حلال در صورتیکه هیدروژن مورد نیاز در دسترس باشد، دارای هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری کمتری است.

روغن پایه حاصل از واکس زدایی کاتالیزوری می‌تواند حداکثر شاخص گرانیوی ای که روش واکس زدایی با حلال ایجاد می‌کند را حاصل کند. مضاف بر اینکه بازده بالاتری هم خواهد داشت (شکل ۷).



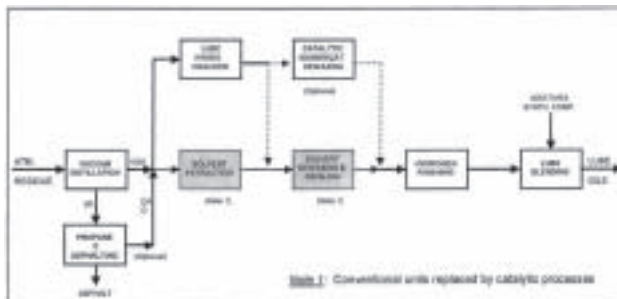
شکل ۷ - فرآیند واکس زدایی کاتالیزوری

در واحد واکس زدایی کاتالیزوری معمولاً از دو نوع کاتالیزور استفاده می‌شود. نوع اول امکان رسیدن به نقطه ریزش مناسب را برای محصول فراهم می‌کند و نوع دیگر سبب پایداری آن در مقابل اکسیداسیون و همچنین بهبود رنگ آن می‌شود [۲۸-۳۱].

بجای فرآیند واکس زدایی کاتالیزوری متداول که از کاتالیزور زیولیت ZSM-5 که شکل کروی دارند استفاده می‌شود، می‌توان از فرآیند ایزومر سازی با

۲- فرآیند شکست مولکولی با هیدروژن

در این روش، مرحله تصفیه با حلال کاملاً توسط مرحله شکست با هیدروژن که در شرایط عملیاتی سخت‌تری نسبت به تصفیه با هیدروژن عمل می‌کند، جایگزین می‌شود (شکل ۶) [۱۱].



شکل ۶- دیگرام جعبه‌ای تولید روغن‌های روانساز توسط فرآیند شکست مولکولی با هیدروژن

در این روش، دستگاه‌ها برای فشار ۲۰۰ bar و دمای ۴۰۰ C طراحی می‌شوند و مقدار بیشتری هیدروژن برای عملیات مورد نیاز است. با این روش می‌توان به روغن پایه با شاخص گرانیوی بالا دست یافت و حتی اگر خوراک ورودی کیفیت نازلی داشته باشد، بازده تصفیه خوراک بالا خواهد بود. بسته به نوع محصول و کیفیت مورد نظر برای آن، با این روش می‌توان به شاخص گرانیوی حدود ۱۰۰-۱۲۵ و یا حتی ۱۲۰ دست یافت. این کیفیت به این دلیل حاصل می‌شود که در این روش ترکیبات چند هسته‌ای شکسته می‌شوند، حلقه‌های ترکیبات آروماتیک و ترکیبات اولیفینی ناپایدار اشباع می‌گردند و ایزومر سازی پارافین‌ها و عامل الکلی موجود در شاخه‌های فرعی نفتن‌ها اتفاق می‌افتد. علاوه بر این، واکنش‌هایی که منجر به گوگرد زدایی و حذف ترکیبات نیترو می‌گردند نیز صورت می‌پذیرد. در این روش وجود مرحله واکس زدایی لازم است که این امر می‌تواند با روش استفاده از حلال یا واکس زدایی کاتالیزوری (Catalytic Dewaxing) انجام گیرد. بسته به نوع خوراک ورودی بازده تصفیه روغن با استفاده از ترکیب روش‌های تصفیه با هیدروژن و شکست با هیدروژن می‌تواند ۱۰-۴۰ درصد افزایش یابد. روغن‌های پایه‌ای که با این روش تهیه می‌شوند:

- به نحو بسیار مناسبی با بازدارنده‌ها ترکیب می‌گردند.
- پایداری رنگ بسیار بالایی دارند.
- احتیاج کمتری به اصلاح‌کننده‌های گرانیوی دارند.
- فراریت کمتری دارند.

همانگونه که گفته شد فرآیند جداسازی آروماتیک و مواد قطبی نامطلوب موجود در برش نفتی، می‌تواند با روش تصفیه (استخراج) با حلال یا شکست مولکولی با هیدروژن انجام شود. روش شکست مولکولی با هیدروژن ابتدا در سال ۱۹۳۰ مورد استفاده قرار گرفت. ولی بدلیل آنکه روش استخراج با حلال از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر بود کنار گذاشته شد. تا آنکه امکان استفاده از واحدهای تبدیل‌کننده کاتالیزوری گاز طبیعی که امکان تأمین هیدروژن را فراهم ساخت. این عامل سبب گردید تا از دهه ۱۹۷۰ این روش مجدداً مورد استفاده قرار گیرد. جدول (۹) شرایط عملیاتی مورد استفاده در این روش را ارائه می‌کند.

	Solvent dewaxing	Catalytic dewaxing	Chevron isodewaxing
Pour point By-products	-10 to -20°C Slack wax	-10 to -20°C Gas + naphtha	-10 to -20°C Naphtha, jet, and diesel
Capital expense	100 %	60-80 %	65-85 %
Operating expense	100 %	50-60 %	55-65 %

جدول ۱۲- مقایسه فرآیندهای مختلف واکس زدایی

آینده تولید روغن پایه با کیفیت بالا روغن موتور خودرو:

سازندگان خودرو روز به روز در تولید موتورهای کم حجم و پیچیده که عمل احتراق در آن به صورت کنترل شده ای صورت پذیرد، می کوشند که در عین حال بر عمر مفید آن ها نیز افزوده شود. رقابت تنگاتنگ در صنعت خودرو همچنین سبب گردیده ساخت خودروهایی با مصرف کمتر دارای اولویت گردد و با توجه به قوانین سخت گیرانه سازمان های حفاظت از محیط زیست، نشر آلاینده ها توسط موتورها به حداقل برسد. دستیابی به این کیفیت مستلزم کارایی بالای روغن های روانساز مورد استفاده در خودروها است. واضح است که در این صورت روغن موتور باید انعطاف لازم در تأمین ویژگی های لازم را دارا باشد و محدودیت های زیست محیط اثر قابل توجهی بر روی مواد افزودنی و فرمولاسیون های روغن خواهد داشت. آمار نشان می دهد که فواصل تعویض روغن موتور خودرو از ۷۰۰۰ km در سال ۱۹۷۰ به ۳۰۰۰۰ km در سال ۲۰۰۰ رسیده است که این عدد برای خودروهای حمل و نقل و باربری به مرز ۸۰۰۰۰ km هم می رسد. به همین دلیل روغن موتورهای جدید علاوه بر وظیفه همیشگی خود که مراقبت از موتور در قبال سایش، خوردگی و تجمع رسوبات و کربن بر روی قطعات داغ است، باید بتوانند شرایط سختی که کارکرد موتورهای جدید بر آن ها تحمیل می کند را تحمل نمایند. با توجه به سرعت بالای موتورهای جدید، دمای فوق العاده بالای موتورها عامل ایجاد شرایط دشوار نامبرده شده، می باشند. روغن موتورهای جدید باید ویژگی های بیان شده در جدول شماره سیزده را دارا باشند [۱].

• Lower Viscosities	→ Reduced fuel consumption
• Lower Volatilities	→ Reduced oil consumption
• Optimized Refining Conditions	→ Better conventional base oils
• Longer Oil Drain intervals	→ Reduced oil consumption
• Modified Additive Package	→ Extended engine life
• Restrictions on Additives	→ Environmental acceptability
• Higher Share of Re-refined Oil	→ Environmental concerns

جدول ۱۲- ویژگیهای روغن موتورهای جدید

روغن های صنعتی:

معیارهای ذکر شده برای روغن موتور خودرو از جمله فراریت پایین، ارتباط مناسب بین گرانیوی و دما و دارا بودن حداقل اثر زیست محیطی مخرب، در مورد روغن های صنعتی نیز صادق است. وجود کیفیت بالا در ویژگی های مورد نظر در روغن های صنعتی مطمئناً افزایش کیفیت روغن پایه و در نتیجه افزایش استفاده از روش غیر سنتی و افزایش کاربرد روغن های سنتزی را در پی خواهد

هیدروژن (Hydroisomerization) استفاده کرد که در این روش پارافین های با زنجیر بلند به پارافین های شاخه دار تبدیل می شوند که رفتار گرانیوی - دمای آن بسیار مناسبتر است. همین امر سبب می شود که بتوان به شاخص گرانیوی بالای ۱۰۰ یافت که بیشتر از شاخص گرانیوی ای است که از روش واکس زدایی سنتی بدست می آید. باید در نظر داشت که خوراک ورودی به واحدهای واکس زدایی کاتالیزوری یا ایزومریزاسیون با هیدروژن باید مقدار کمی از ترکیبات نیتروژن و گوگرد داشته باشد و به همین دلیل این روش عمدتاً زمانی بکار می رود که از واحدهای تصفیه و یا شکست با هیدروژن در فرآیند تولید روغن پایه استفاده شود.

در این فرآیند، واکس زدایی توسط واکنش و تشکیل ایزومر به کمک هیدروژن انجام می شود. در این روش شرایط عملیاتی از روش شکست ملکولی سبک تر و مقدار مصرف هیدروژن نیز کمتر است. جدول (۱۰) فرآیند ایزومر سازی با هیدروژن را با فرآیند واکس زدایی با حلال مقایسه کرده است. می توان این فرآیند را به همراه فرآیند شکست ملکولی با هیدروژن بصورت سری بکار برد که در اینصورت محصول دارای شاخص گرانیوی بالا (۱۰۰-۱۳۰)، فراریت کم، مقاومت بسیار مطلوب در برابر اکسید شدن و پایداری حرارتی بالا خواهد بود (شکل ۱۰). در این فرآیند ترکیبات آروماتیک به ترکیبات حلقوی اشباع شده تبدیل می شوند که ترکیبات حلقوی اشباع شده سنگین هم به ترکیبات سبک تر می شکنند. این امر سبب کاهش فوق العاده مطلوب دمای سیالیت روغن می گردد [۳۲-۳۶].

جدول ۱۱ و ۱۲ فرآیندهای مختلف واکس زدایی را با هم مقایسه کرده است.

Process	Feed	Solvent	Isodewax
Lube yield, volume%		83.1	89.8
Pour point, °C	42	-15	-15
Cloud point, °C			-10
API gravity		35.8	35.8
Viscosity, cst@160 °C		5.79	5.83
Viscosity index		120	121
Compound type, D 2786			
Paraffin, vol %	33.7	29.6	34.4
1-ring naphthene	34.1	34.5	35.4
2-ring naphthene	16.3	16.7	18.4
3-ring naphthene	6.6	6.5	6.7
4+- ring naphthene	3.1	3.3	3.0
mono aromatics	0.6	0.6	0.3

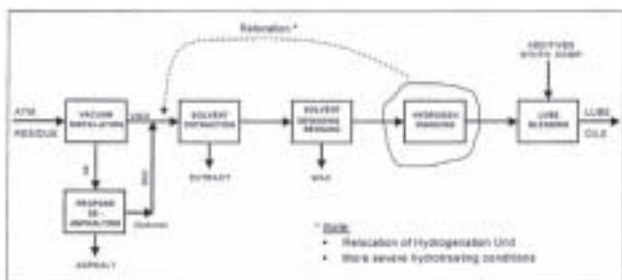
جدول ۱۰- مقایسه فرآیند ایزومر سازی با هیدروژن و فرآیند واکس زدایی با حلال

	Isodewaxing plus Hydro finishing	Solvent dewaxing Plus Hydro finishing
Chemical H2, SCFB	375	175
C1-C3, wt %	0.22	0.2
C4	0.08	0.3
Naphtha	3.4	0
Middle distillate	10.9	0
High VI lube	8	87
Slack wax	0	13

جدول ۱۱- مقایسه عملکرد واکس زدایی ایزومری و واکس زدایی با حلال

۱) فرآیند هیبرید که در آن فرآیند پالایش با حلال با فرآیند شکست ملکولی و عمل با هیدروژن ترکیب می شود.

۲) فرآیند شروع با هیدروژن (Hy-Start) که در آن خروجی از برج تقطیر تحت خلا (VGO) قبل از استخراج با حلال با هیدروژن ترکیب می شود. در بیست ساله آخر قرن بیستم فرآیندهای جدیدی برای تهیه روغن پایه مورد توجه قرار گرفت که در همه آن ها از فرآیند هیدروژناسیون در مراحل اولیه استفاده می شود. این مرحله می تواند بصورت های متنوعی با مراحل دیگر ترکیب گردد که دو حالت آن که در آن ها از هیدروژناسیون با شرایط عملیاتی متفاوت استفاده شده است در شکل (۸) ارایه می گردد.



شکل ۸ - دیاگرام جعبه ای فرآیند شروع با هیدروژن (Hy-Start)

در این روش، مواد خروجی از تقطیر تحت خلا که دارای مقدار زیادی واکس است قبل از ورود به واحد استخراج حلال وارد مرحله عمل با هیدروژن (Hydro treating) می شود. عملیات با هیدروژن در شرایط عملیاتی معتدل سبب تصفیه جریان (سولفورزدایی، زدودن ترکیبات نیترو) و انجام واکنش های اشباع سازی ترکیباتی می شود که در حالت عادی توسط فورفورال یا N-متیل پیرولیدین (NMP) استخراج می گردند و بدین گونه بازده تصفیه روغن افزایش می یابد. در این شرایط عملیاتی مرحله عملیات با هیدروژن همچنین سبب شکست ملکولی اندکی از ملکول ها توسط هیدروژن می شود.

عملیات تصفیه با هیدروژن در دمای ۲۴۰C-۳۷۰ و فشار هیدروژن در حدود ۵۰-۷۰ bar می تواند سبب بهبودهای زیر در عملیات تصفیه روغن گردد:

- افزایش بازده تصفیه روغن به میزان ۱۰-۱۵ درصد.
- افزایش ۲-۴ درصد در فرآیند واکس زدایی
- اندکی کاهش در شدت جریان سیرکولاسیون حلال فورفورال یا MP در مرحله استخراج با حلال.
- کاهش قابل ملاحظه مقدار گوگرد در مواد آروماتیک حاصل از واحد استخراج با حلال (حدود ۶۰-۸۰٪) که سبب می شود این مواد را به توان به سادگی در فرآیند اختلاط در تهیه نفت سوخت (fuel oil) مورد استفاده قرار داد [۱۱].

۳) فرآیند تبدیل پس ماند از واحد استخراج با حلال توسط هیدروژن که در آن پس از واحد استخراج با حلال واحد عمل با هیدروژن وجود دارد شکل (۹). هزینه پایی که برای ترکیب واحد عمل با هیدروژن در پالایشگاه هایی که بطور سنتی با حلال کار می کنند سبب استقبال روزافزون از این روش شده است. پس ماند خروجی از واحد استخراج با حلال توسط عمل با هیدروژن افزایش شاخص

داشت. به همین دلیل افزودنی های متداول که در روغن های پایه سنتی بکار می روند در فرآیندهای غیر سنتی و یا روغن های سنتزی تأثیر کمتری خواهند داشت و حتی ممکن است بی تأثیر باشند. بدین شکل افزودنی های مناسب دیگری باید شناخته شده و مورد استفاده قرار گیرند. جدول زیر جهت گیری آتی در روغن های روانساز صنعتی را ارایه می دهد (جدول ۱۴) [۸].

Application	Hydrocarbon		Synthetic			Native Fluids		
	Paraffinic Raffinates	Naphthenic Raffinates	Hydrocracked	Hydrocracked	Poly- α -Olefin	Alkyl-benzene	Poly-alkylene-glycol	Synthetic Esters
Hydraulic	▲	▲	●	●	●	●	●	●
Turbine	▲	●	●	●	●	●	●	●
Compressor	▲	●	●	●	●	●	●	●
Gear	▲	●	●	●	●	●	●	●
Refrigerative	▲	●	●	●	●	●	●	●
Metalworking	▲	●	●	●	●	●	●	●

▲ decreasing, ● little or no change, ● increasing Legend.

جدول ۱۴ - جهت گیری آتی در روغن های روانساز صنعتی

تأثیر تغییرات آتی بر روی پالایشگاه های روغن :

تغییر در معیارهای مطلوبیت روغن های موتور خودرو و روغن های روانساز صنعتی، پالایشگاه های تصفیه روغن را نیز تحت تأثیر قرار داده و خواهد داد که تأثیرات مزبور را می توان بصورت زیر جمع بندی نمود:

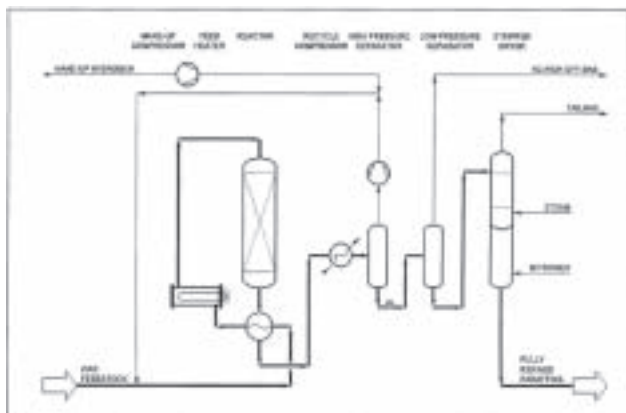
- بهبود کارایی فرآیند تقطیر در خلا که سبب می گردد برش نفتی حاصل از آن دارای گستره ی محدودی از مواد مختلف باشد.
- استفاده از شرایط عملیاتی بهینه در مرحله استخراج با حلال به منظور دستیابی به روغن پایه با شاخص گرانیوی بالا.
- افزایش استفاده از روغن های پایه حاصل از فرآیند شکست ملکولی با هیدروژن (Hydrocracking)
- افزایش گرایش به استفاده از روغن های استفاده شده (پس از تعویض روغن) در مراحل تصفیه و حتی استفاده احتمالی از آن ها در فرمولاسیون ها.
- افزایش استفاده از روغن های سنتزی.
- در نظر گرفتن محدودیت زیست محیطی و مسایل ایمنی و بهداشتی با استفاده از افزودنی های مناسب تر و کم خطرتر.
- پیشرفت های اخیر در تولید روغن پایه را می توان بصورت زیر فهرست نمود [۳۲ و ۳۳]:

- الف - ترکیب فرآیندهای پالایش با حلال و تصفیه با هیدروژن.
 - ب - روش توأم واکس زدایی کاتالیزوری و ایزومر سازی واکس.
 - ج - روش تولید روغن با شاخص گرانیوی بالا از جریان خروجی از انتهای برج شکست ملکولی با هیدروژن.
 - د - تهیه روغن پایه از ایزومری کردن واکس با هیدروژن.
 - ه - روش استفاده از GTL بر پایه واکنش فیشر - تروپس
- در ادامه هر یک از موارد بیان شده مورد بررسی قرار می گیرند.

الف - چندین انتخاب برای ترکیب روش پالایش با حلال و پالایش با هیدروژن وجود دارد که می توان به شکل زیر آن ها را برشمرد:

ملکولی و واکس زدایی با هیدروژن استفاده می کند و می تواند روغن پایه با شاخص گرانیوی ۱۱۰-۱۳۰ را تولید نماید [۳۳ و ۳۶].

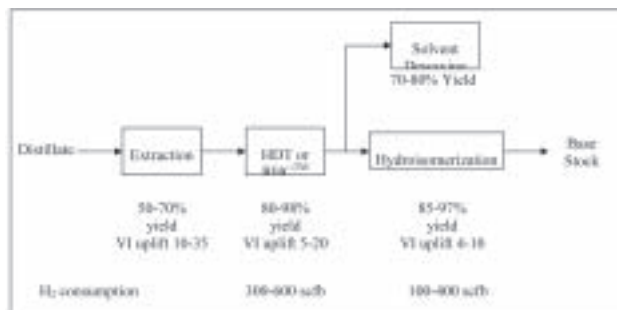
د- یکی از تغییرات عمده ای که در پالایشگاه روغن مدنظر قرار گرفته است، تولید واکس با کیفیت بالا به عنوان یکی از محصولات جانبی تولید روغن های پایه است. خصوصاً در زمانی که پالایشگاه از خوراکی که حاوی درصد قابل توجهی از پارافین هاست استفاده می کند، مقدار پارافینی که بدست می آید بستگی به خصوصیت خوراک و خصوصاً درصد واکس موجود در آن دارد. واکس حاوی روغن که اصطلاحاً Slack wax نامیده می شود یکی از محصولات جانبی واحد واکس زدایی است که بصورت عادی بدست می آید. خوراک هایی که از برش سبک حاصل می شوند در طی مرحله واکس زدایی، به ایجاد کریستال های درشت تمایل دارند که اصطلاحاً، ماکرو کریستال نامیده می شود. تشکیل ماکرو کریستال ها عملاً سبب می شود که کریستال ها نتوانند روغن را در خود محسوب نمایند. به همین دلیل واکس هایی که از واحد واکس زدایی بدست می آیند دارای درصد روغن نسبتاً کمتری خواهند بود. خوراک هایی که از برش های سنگین تر بدست می آید در طی عمل واکس زدایی تولید کریستال های ریز یا اصطلاحاً میکرو کریستال می کنند که روغن را در بین خود نگه می دارند و همین امر سبب می شود که واکس های حاصل از واحد واکس زدایی دارای درصد بیشتری از روغن باشد. کیفیت Slack wax را می توان با انجام عملیات در یک واحد تکمیلی روغن گیری (Deoiling) افزایش داد که می تواند بصورت یک یا چند مرحله به واحد واکس زدایی با حلال اضافه شود. در این صورت می توان از همان حلالی که در واکس زدایی استفاده می شود در روغن گیری از واکس نیز استفاده کرد. با این روش می توان روغن موجود در واکس را به کمتر از ۰/۵ درصد وزنی کاهش داد.



شکل ۱۰- شمای فرآیند هیدروژناسیون پارافین ها

از این روش که در آن واکس خوراک ورودی به یک واحد ایزومر سازی با هیدروژن است، می توان برای تولید روغن پایه نوع سوم استفاده کرد. ظرفیت واحد اغلب با مقدار Slack wax که می تواند به عنوان خوراک مورد استفاده قرار گیرد تعیین می شود. اگرچه خواص روغن پایه ای که از این روش تهیه می شود بستگی به واکس خوراک ورودی دارد، ولی برای Slack wax حدود ۵-۲۵٪

گرانروی پیدا می کند و بر مقدار ترکیبات اشباع شده آن افزوده می شود. خروجی از این واحد می تواند در پالایشگاه های سنتی به واحد واکس زدایی با حلال رفته و روغن پایه نوع دوم تولید نماید یا وارد واحد ایزومر سازی با هیدروژن شده و روغن پایه نوع دوم و سوم را بدست دهد [۳۳].



شکل ۹- شمای فرآیند تبدیل پس ماند از واحد استخراج با حلال توسط هیدروژن

ب- در این روش که از سال ۱۹۹۰ بصورت تجاری وارد صنایع تولید روغن پایه شده است از کاتالیزورهای استفاده می شوند که در عملکرد توأم شکستن برخی از ملکول های موجود در واکس به ملکول های سبکتر و همچنین ایزومر سازی قسمتی از واکس به پارافین های شاخه دار را انجام می دهند. این امر سبب افزایش بازده عمل و شاخص گرانیوی در مقایسه با کاتالیزورهایی که تنها عمل شکستن ملکول های واکس را انجام می دادند (واکس زدایی کاتالیزوری) می گردد. فشار عملیاتی در این روش از روش واکس زدایی کاتالیزوری بیشتر است و بدلیل حساسیت کاتالیزور تنها می توان در صورتیکه جریان ورودی دارای حداقل مقدار ترکیبات قطبی باشد از آن ها استفاده کرد. به همین دلیل خوراک ورودی در این روش باید قبلاً با روش شکست ملکولی با هیدروژن مورد عمل قرار گیرد.

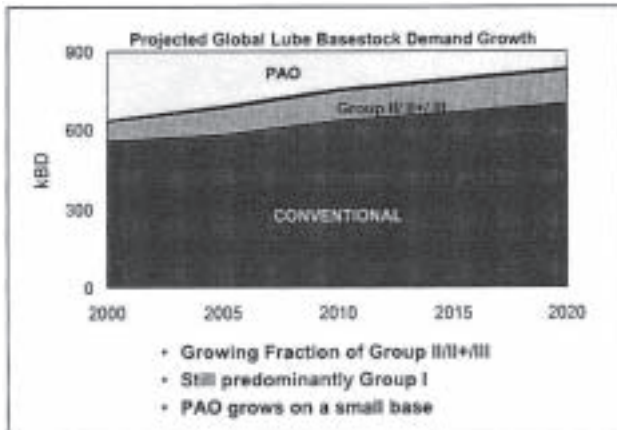
اگر از فرآیند استخراج با حلال استفاده می شود، می بایست پس مانده حاصل قبل از ورود به این واحد با هیدروژن ترکیب شده و ترکیبات قطبی آن جدا شده باشند. جدول (۱۵) خواص روغن پایه حاصل از یک واحد که در آن از شکست ملکولی برای جداسازی آروماتیک ها و مواد قطبی و از روش واکس زدایی با ایزومر سازی توسط هیدروژن استفاده شده است را ارائه می کند [۳۲].

PROPERTIES	2150		
	GROUP II	GROUP III	GROUP II
KIN VIS AT 40°C CST	38	35.4	95
KIN VIS AT 100°C CST	5.4	6.2	10.8
V.I.	115	124	97
POUR POINT, °C	-18	-24	-15
NOACK VOLATILITY, % WT OFF	15 MAX	7	3
TOTAL AROM, % WT	<2	<2	<2

جدول ۱۵- خواص روغن پایه حاصل از واحد دارای فرآیند شکست مولکولی و ایزومر سازی با هیدروژن

ج- در این روش، از جریان خروجی از انتهای برج شکست ملکولی با هیدروژن برای تهیه روغن های پایه نوع دوم و سوم استفاده می شود. تمامی مراحل با هیدروژن انجام می شود و شمای فرآیند شبیه به فرآیندی است که از شکست

نظر اقتصادی نیز قابل توجیه و رقابت با دیگر روش‌ها باشد:



شکل ۱۱ - چشم انداز رشد تقاضا برای روغن‌های پایه مختلف در آینده

▶ پیشرفت روش GTL که منجر به ایجاد ملکول‌های با زنجیر بزرگتر می‌شود که این امر تعداد کربن‌ها را افزایش داده و مطلوبیت GTL را برای تولید روغن پایه افزایش می‌دهد.

▶ روغن‌های پایه‌ای که از GTL بدست می‌آیند کارایی لازم با توجه به تقاضای کیفی روزافزون موجود را دارا هستند بطوریکه قابل رقابت با روغن پایه نوع چهارم از PAO بدست می‌آیند خواهد بود.

▶ در آینده نزدیک قیمت روغن پایه‌ای که از این روش بدست می‌آید قابل رقابت با روغن پایه نوع دوم و سوم که از روش‌های دیگر تهیه می‌شوند، خواهد بود.

مراجع

- [1] Wolfgang K., "Trends in lube oil and wax Production", Uhde Edeleanu GmbH company report, 1999.
- [2] Sequeria A. Jr., "An overview of lube base oil processing", pre-prints division of petroleum chemistry, ACS, 37(4), pp. 1286-1292, 1992.
- [3] DAAGE M., et al., "Base oil production and processing", Exxon Mobil company report, research and engineering Div., 2001.
- [4] Brand R. G., "Mobil's new 100,000 bbl/day crude distillation unit", Heat Eng., 1960, pp. 98-101.
- [5] Atkins Co. T., et al., "crude oil distillation", Encyclopedia of chemical processing and design, vol. 13, Marcel Dekker, New York, 1981, pp. 238-260.
- [6] Chany C.P, Murphy R.J., "Deasphalting", Encyclopedia of chemical processing and design, vol. 14, Marcel Dekker, 1983, pp.149-165
- [7] Haun E.C., Penning T.R., "New developments in solvent deasphalting", 9th Canadian symposium on catalysis,



روغن دارند می‌توان روغن پایه با کیفیت بالا بدست آورد. این روش می‌تواند برای عمل با واکسی که از GTL بدست می‌آید نیز مورد استفاده قرار گیرد (شکل ۱۰). جدول (۱۶) خوراک‌های ورودی به این فرآیند را ارایه می‌کند که بیانگر انعطاف فرآیند در عمل با خوراک‌های مختلف است. پارافین‌هایی که دارای نقطه جوش با گستره‌ی زیاد، درصد‌های مختلف روغن، رنگ‌های مختلف و درصد‌های مختلف گوگرد هستند می‌تواند با این روش مورد فراوری قرار گیرند [۱۰ و ۳۴].

Waxes	Macro-crystalline		Micro-crystalline	
	Feedstock	Product	Feedstock	Product
Specific Gravity at 70°C	0.778	0.755	0.815	0.814
Melting Point °C	57	57	55	55
Viscosity at 100°C cst	4.1	4.1	13.1	13.2
Oil Content wt-%	0.25	0.26	5.6	5.8
Sulfur mg/kg	38	2	2,580	15
ASTM Color (Say bolt)	<0.5	(+38)	4	(+24)
UV Absorption	-	Pass	-	Pass

جدول ۱۶ - مشخصات خوراک ورودی و محصولات حاصل از فرآیند هیدروژناسیون پارافین‌ها

۵ - در این روش گاز سنتز از واکنش گاز طبیعی (عمدتاً متان) با اکسیژن (هوا) در حضور بخار آب به نسبت ۲:۱ (H₂:CO) بدست می‌آید. گاز سنتز حاصل توسط کاتالیزور فیشر-تروپس به پارافین‌هایی که دارای تعداد کربن از یک تا صدها می‌رسد تبدیل می‌شود. پارافین‌های واکسی حاصل (که بیش از ۲۰ کربن دارند) توسط ای‌مرسازی با هیدروژن به ای‌زوپارافین‌ها که تولیدکننده روغن پایه با گرانیوی ۳-۱۰cst در دمای ۱۰۰C هستند تبدیل می‌شوند. کاتالیزور مورد استفاده در این تبدیل از خانواده کاتالیزورهایی است که برای واکس زدایی با هیدروژن بکار می‌رود. با این روش می‌توان روغن پایه عاری از گوگرد تولید نمود که در کنار شاخص گرانیوی بسیار بالا، مقاومت بسیار مطلوبی در مقابل اکسید شدن دارد. با توجه به شکل (۱۱) می‌توان دید که در آینده بر تقاضای روغن پایه از نوع دوم و سوم افزوده می‌شود و این امر گرایش به GTL را روز افزون می‌سازد [۳۲ و ۳۳ و ۳۸ و ۳۹]. اگر چه حجم سرمایه‌گذاری در این روش هنوز به‌عنوان مانعی برای گسترش استفاده از آن وجود دارد، ولی انتظار می‌رود از سال ۲۰۰۶ میلادی به بعد، به دلایل زیر، روش GTL برای تولید روغن پایه از

hydrocarbon processing, 54(9), pp. 139-144, 1975.

[25] Bijward H. M. J., et al., "The shell Hybrid process, an optimized route for HVI (high viscosity) lube oil manufacture", petroleum refining conference of the Japan petroleum Institute, Tokyo, October 27-28, 1986.

[26] Gilbert J. B., walker J., "Manufacture of Lubricating oils by hydrocracking", proceedings of 8th worlds petroleum congress, vol. 4, pp. 147-158, 1971.

[27] Wambergue S., et al., "Squeezing the most out of hydrotreaters", Hydro Carbon Asia, pp. 36-41, Mar/April 2004.

[28] Hargrova J. D., "Dewaxing catalytic", encyclopedia of chemical processing and design, vol. 15, Marcel Dekker, New York, pp. 346-352, 1983.

[29] smith F. A., "Mobil lube oil dewaxing (MLDW) technology", Texaco lubricating J. A., et al., "All hydro processing route for high VI lubes", AIChE spring national meeting, New Orleans, April 6-10, 1986.

[30] Zakarian J. A., Ziemer N. J., "Catalytic dewaxing of heavy lube oils: a case history", Energy progress, 8(2), pp. 109-111, 1988.

[31] Smith K. W., et al., "New process dewaxes lube base stocks", oil & gas J., 78(21), pp. 75-85, 1980.

[32] Singh H., "High quality lubricants through advanced technologies", Hydrocarbon Asia, pp. 40-46, Jan/Feb 2003.

[33] Sapre A., et al., "process options for producing higher quality base stocks", Hydrocarbon Asia, pp. 14-18, May/June 2004.

[34] Starr W. C., walker W. J., "Quality of hydride waxed base stocks", National fuels and lubricants meeting of the national petrochemical & refiners association (NPRA), Houston, Nov. 5-6, 1981.

[35] Rowe C. N., Murphy A. J., "Low temperature Performance advantages for oils using hydrodewaxed base stocks" Annual meeting of the national petrochemical & refiners association (NPRA), San Francisco, March 20-22, 1983.

[36] Mukherjee U., et al., "Latest innovations in Chevron Lummus Goal's hydro-processing technologies", Hydrocarbon Asia, pp. 32-35, Mar/April 2004.

[37] Moon S. W., et al., "VHVI base oils from fuels hydrocracker bottoms", SK corporation report, Korea, 2004.

[38] Singh H., "GTL-an emerging route to clean fuels and products", Hydrocarbon Asia, pp. 44-49, NOV/DEC. 2003.

[39] Lopez M. A., et al., "Exxon Mobil's advanced gas-to-liquids technology", Hydrocarbon Asia, pp. 56-63, July/Aug. 2003.

Quebec, September 30- October 3, 1984.

[8] Kalichevsky V.A., Kobe A.K., Petroleum refining with chemicals, Elsevier Publishing, London, 1956, pp.382-456

[9] Salazar J.R., "UOP Demex process", Handbook of petroleum refining process of, McGraw Hill, New York, 1986, pp. 8.61-8.70

[10] Sequeira A., "Furfural, N-methyl -2- pyrrolidone (MP) and phenol refining of lube oil base stocks", BASF NMP Lube refining Seminar, Woodlands, Texas, March 5 -7, 1986

[11] Wolfgang K., "Lube oil manufacturing processes", Uhde Edeleanu GmbH company report, 2002

[12] Sequeira A., "Lubricant base oil processing", Lubrication, 75(1), Texaco Inc., NY, 1989

[13] Scholten G.G., "Solvent dewaxing", Encyclopedia of chemical processing and design, vol. 15, Marcel Dekker, New York, 1983, pp. 353-370.

[14] Gee W. P., Gross H. H., "Dewaxing and deasphalting progress in petroleum technology", Advances in chemistry series, No. 5, ACS, 1951, pp. 160-176.

[15] Sequira A., "Lubricating oil manufacturing process", Petroleum processing Handbook, Marcel Dekker, New York, 1992, pp. 634-64.

[16] Mc Clure M.R., Maricalco G., "Recent improvement to lube oil solvent refining and dewaxing process and their effects on large modern lube plants" Ann. Sym. On Arab and international lubricating oils industry, Algeria, June 27-29, 1981.

[17] Vizner S., "Texaco dewaxing-wax fractionation process technology current status and applications", Texaco technology conf., UAE, Feb-1992.

[18] Gudelis D. A., et al., "New route to better wax", Hydrocarbon processing, 52(9), 1973, pp. 141-146.

[19] Agatonov A., et al., "Experiments on commercial production of lubricating oils by hydrogenating", proceedings of 5th world petroleum congress, vol. III, 1959, pp. 151-160.

[20] Donalson E. R., et al., "Hydrotreated lube perform well", hydrocarbon processing, 44(5), pp. 207-210., 1965.

[21] Rhodes R. K., "worldwide catalyst report", oil & gas J., 87(40), pp. 49-76, 1989.

[22] Rhodes R. K., "worldwide catalyst report", oil & gas J., 90(41), pp. 41-48, 1992.

[23] Bull S., Marnin A., "Lube oil manufacture by severe hydro-treatment", proceedings of 10th world petroleum congress, vol. 4, 1980, pp. 221-228.

[24] Billon A., et al., "Consider hydro refining for lubes",yp